

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02465

研究課題名（和文）難燃性マグネシウム合金板を素材とした超軽量中空金属球発泡体の創成

研究課題名（英文）Fabrication of lightweight metallic hollow sphere based on flame-retardant magnesium alloy plates

研究代表者

北園 幸一（Kitazono, Koichi）

東京都立大学・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：20321573

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,740,000円

研究成果の概要（和文）： 軽量のマグネシウム合金は、ポラス金属の素材として魅力的な材料である。しかしながら、汎用マグネシウム合金は発火温度が低いため、不活性ガス雰囲気中で作製しなければならない欠点があった。本研究では、発火温度の高い難燃性マグネシウム合金を素材に用い、ポラスマグネシウム合金の作製を試みた。

発泡剤粒子を複数の板材の界面に挿入し、繰り返し拡散接合することにより、プリカーサを作製した。高周波誘導加熱装置を用い、大気中でプリカーサを発泡させた。結果として、外形がほぼ球形の中空金属球構造体の作製に成功した。気孔率は50%となり、この中空金属球は水に浮かんだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、軽量構造材料の一種である中空金属球は、鉄粉を原料とした焼結プロセスにより作製されていた。本研究ではマグネシウム合金板の発泡を利用した新しい作製プロセスにより、中空金属球の作製に成功した。また、発火温度の高い難燃性マグネシウム合金を用いれば、大気中でも加熱発泡可能であることを実証した。以上の成果により、ポラスマグネシウム合金の作製プロセスに関する多くの知見が得られたため、ポラスアルミニウムに代わる軽量構造材料の開発の目処をつけることができた。

研究成果の概要（英文）： Lightweight magnesium alloys are attractive materials for porous metals. However, since the conventional magnesium alloy has a low ignition temperature, there is a disadvantage that it must be manufactured in an inert gas atmosphere. In this study, we tried to manufacture a porous magnesium alloy using a flame-retardant magnesium alloy with high ignition temperature.

Precursors were produced by inserting blowing agent particles into the interfaces of magnesium alloy plates and accumulative diffusion bonding. Using a high-frequency induction heating machine, the precursor was foamed in atmosphere. As a result, we succeeded in manufacturing a hollow metal sphere structure with an almost spherical outer shape. The porosity was 50%, and the hollow metal sphere floated on the water.

研究分野：ポラス金属

キーワード：難燃性マグネシウム合金 拡散接合 発泡 中空金属球

### 1. 研究開始当初の背景

内部に多数の気孔を持つポーラス金属は、衝撃吸収性や吸音性を有する機能性構造材料として注目されている。特に実用金属中最軽量で、振動吸収性に優れるマグネシウムは、ポーラス金属の有力な素材である。溶湯法や粉末プリカーサ法により多くのポーラスマグネシウムが作製されているが、化学的に活性であるため、ポーラスアルミニウムと比較して気孔形態の制御が難しい<sup>1)</sup>。

一方、ポーラス金属の一種として、内部の気孔がすべて合体し単一の気孔となった中空金属球(Metallic Hollow Sphere: MHS)が知られている。多数の MHS を積層すれば、通常のポーラス金属と同等の力学的特性や衝撃吸収性を発揮する。ほとんどの MHS は、鉄粉から作製されていた<sup>2),3)</sup>が、近年、我々は拡散接合法により、汎用 Mg-Al-Zn 合金板材から MHS の作製に成功した<sup>4)</sup>。しかし、加熱発泡を不活性ガス中で行わなければならなかったため、生産性が著しく低かった。そこでカルシウムを添加して発火温度を上昇させた難燃性マグネシウム合金板<sup>5),6)</sup>を用いて大気中発泡を試みた結果、Mg-6Al-1Zn-2Ca (AZX612)合金板と水素化チタン(TiH<sub>2</sub>)粉末から気孔率 23%の発泡体の作製に成功した<sup>7)</sup>。ところが、その外形を球形にすることはできず、比重も 1 以下にすることができなかった。

### 2. 研究の目的

加熱発泡過程において、気孔の合体や粗大化を抑制するためには、素材の粘性を高めることが有効である<sup>8),9)</sup>。AZX612 合金発泡体の真球度や気孔率が低かった原因は、アルミニウム添加量が少ないためと考えられるため、難燃性マグネシウム合金の中でもアルミニウム添加量が多く、発火温度も高い Mg-9Al-1Zn-2Ca (AZX912)合金<sup>10),11)</sup>に注目した。発泡剤としてこれまで一般に使用されてきた TiH<sub>2</sub> 粉末では水素ガスを激しく放出するピーク温度が融点と比べて高いため<sup>12)</sup>、発泡が不安定になる。本研究では、水素ガス放出温度が TiH<sub>2</sub> 粉末よりも低い水素化マグネシウム(MgH<sub>2</sub>)粉末<sup>13)</sup>に注目した。そして AZX912 合金板と MgH<sub>2</sub> 粉末から繰り返し拡散接合法でプリカーサを作製し、比重 1 以下となる超軽量難燃性マグネシウム合金中空球を大気中発泡により作製することを試みる。

### 3. 研究の方法

不二ライトメタル(株)製 AZX912 合金押出板材を出発材に用いた。発泡剤には富士フィルム和光純薬(株)製 MgH<sub>2</sub> 粉末を使用した。Fig. 1 に繰り返し拡散接合法によるプリカーサの作製プロセスを示す。100 × 13 × 3 mm<sup>3</sup>の板材を 8 枚切り出し、#320 の SiC 研磨紙を使用して表面の酸化膜を除去した。板材と発泡剤粉末を交互に積層し、圧縮試験機で圧盤を 623 K に加熱し、高温プレスを行った。圧縮ひずみ 75% までプレスし、接合された板材を 4 枚に切断し、再度積層した。これらの工程を 1 サイクルとし、発泡剤をプリカーサに分散させるために 4 サイクル繰り返した。MgH<sub>2</sub> 粉末は合計で 1.0 mass% になるように複数回に分けて添加した。4 サイクルの高温プレス後、8 × 8 × 5 mm<sup>3</sup>の直方体状プリカーサを切り出し、プリカーサの断面を光学顕微鏡で観察した。

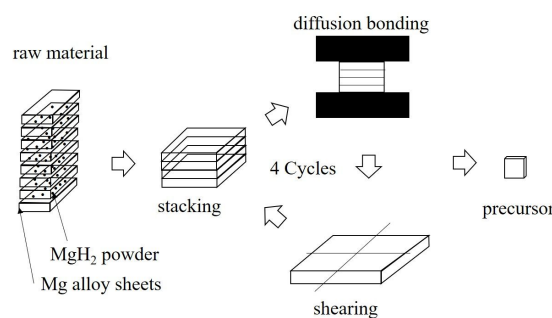


Fig. 1 Schematic illustration of manufacturing magnesium alloy precursor.

SK メディカル電子(株)製高周波誘導加熱装置 MU-mini を用いて、大気中で加熱発泡試験を行った。プリカーサの圧縮方向が高周波コイルの円筒軸に対して垂直になるように設置した。高周波誘導加熱装置は温度制御をせず、出力一定で加熱を行った。試験中の様子はデジタルビデオカメラでその場観察した。画像解析ソフト Image J を用いて、発泡中の投影面積  $S$  と試験開始時の投影面積  $S_0$  を測定し、面積増加率  $A_f$  を式(1)により算出した。

$$A_f = \frac{S - S_0}{S_0} \times 100 \quad (1)$$

加熱発泡試験終了後、アルファーマラージュ(株)製電子比重計 MDS-300 を使用し、Archimedes 法により発泡体の密度  $\rho^*$  および気孔率  $p$  を測定した。ここで  $\rho$  は AZX912 合金押出板材の密度 1.82 Mg/m<sup>3</sup> である。

試験後の発泡体についてはノギスを使用して最大径  $a$  と最小径  $b$  を測定し、その比率から真球度  $\psi$  を計算した。発泡体をプリカーサの圧縮方向と平行方向に切断し、気孔の形状を観察すると共に、気孔径  $d$  を相当円直径として計算した。

#### 4. 研究成果

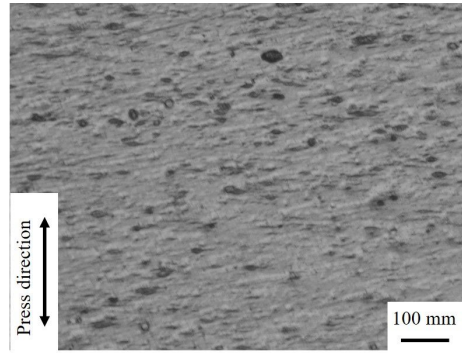


Fig. 2 Optical micrograph of the cross section of the AZX912 alloy precursor.

プリカーサ断面の光学顕微鏡観察結果を Fig. 2 に示す。各サイクルで発泡剤粉末を界面に挿入し、圧縮して作製した結果、4 サイクル終了時点で粉末がプリカーサ内に細かく分散していた。明確な接合不良もないことから、良好な接合が達成されていると考えられる。サイクル数が増加するほど発泡剤が分散され、気孔率も増加するが、一定以上のサイクル数で組織変化が飽和することが報告されており<sup>14)</sup>、本研究で実施したサイクル数は、再現性のある安定な組織を得る上で妥当であるものと考えられる。

発泡試験中のプリカーサの面積増加率  $A_f$  の時間変化を Fig. 3(a) に示す。また、Fig. 3(b) が試験開始時 ( $t = 0$  s)、Fig. 3(c) が発泡開始時 ( $t = 33$  s)、Fig. 3(d) が体積最大時 ( $t = 39$  s)、Fig. 3(e) が破裂後 ( $t = 40$  s) の写真である。プリカーサは最初、圧縮方向に平行に膨張し、その後、高周波加熱装置の円筒軸方向に膨張した。 $t = 0$  s から  $t = 33$  s までは面積増加率がほぼ 0 であったが、 $t = 33$  s から面積増加率が急増した。 $t = 39$  s で面積増加率が最大値 69% となり、その後加熱を続けると  $t = 40$  s で壁が破れ、破裂した。試験中にプリカーサの発火は観察されなかった。過去の AZX612 合金プリカーサの発泡挙動に比べて、膨張率が高く、外形の安定性も高かったが、更なる安定的な発泡には、放射温度計等による詳細な温度測定と高周波加熱装置の出力制御が不可欠である。

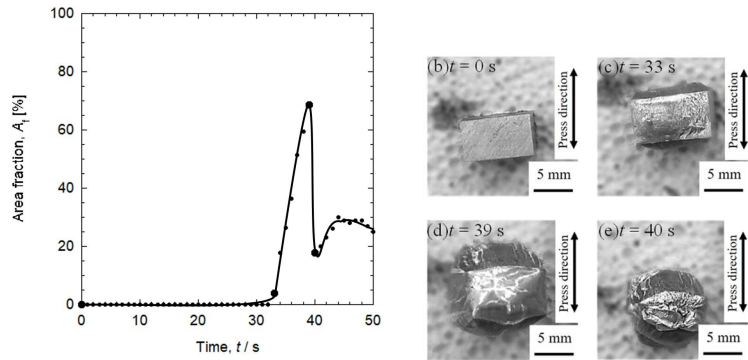


Fig. 3 (a) Area fraction of the AZX912 alloy is plotted against the heating time. Photographs of the precursor at (b)  $t = 0$  s, (c)  $t = 33$  s, (d)  $t = 39$  s and (e)  $t = 40$  s.

作製された AZX912 合金発泡体の一例を Fig. 4(a) に示す。この発泡体の密度は  $\rho^* = 0.91 \text{ Mg/m}^3$ 、気孔率  $p = 50 \%$ 、真球度  $\psi = 0.89$  であった。水に投入すると、水は発泡体内部に侵入せず水面に浮いた状態を保った。この結果より、気孔が完全なクローズドセル構造であることがわかる。発泡体の断面 [Fig. 4(b)] を観察すると、気孔径  $d = 7.0 \text{ mm}$  の単一で粗大な気孔が存在した。また、壁の内部に発泡剤として用いた  $\text{MgH}_2$  粒子は観察されなかった。以上の結果から、アルミニウム添加量を増加させた AZX912 合金を用いることで、大気中発泡をしても形状を安定させることができ、比重 1 以下のマグネシウム合金中空球を創製するプロセスを初めて確立できたものといえる。

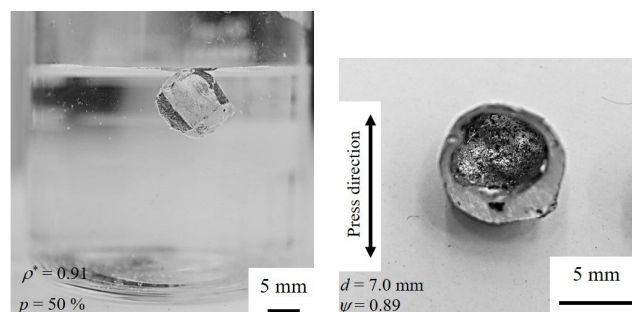


Fig. 4 Photographs of the AZX912 alloy foam with the porosity of 50%. (a) View in water, (b) Cross sectional view.

### <引用文献>

- 1) D. Yang, B. Hur and S. Yang: *J. Alloys Compd.*, **461** (2008).
- 2) 吉村英徳: 素形材, **53** (2012), 24-29.
- 3) Y. Yoshida and M. Shibata: *Key Eng. Mater.*, **611-612** (2014), 963-968.
- 4) Y. Kikuchi, K. Kakei, K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi: *Mater. Sci. Forum*, **475-479** (2005), 501-504.
- 5) 秋山 茂, 上野英俊, 坂本 満, 平井寿敏, 北原 晃: *まてりあ*, **39** (2000), 72-74.
- 6) 鈴木一孝, 斎藤尚文, X. Huang, 湯浅元仁, 千野靖正: *軽金属*, **66** (2016), 273-279.
- 7) 北園幸一, 宮腰真依: 第 134 回軽金属学会春期大会講演概要, (2018), 61-62.
- 8) 上野英俊, 秋山 茂: *軽金属*, **37** (1987), 42-47.
- 9) 濱田 猛, 西 誠治, 三好鉄二, 金武直幸: *日本金属学会誌*, **72** (2008), 825-831.
- 10) 恵良秀則, 高瀬剛二, 細田恭弘, 大坪文隆: *鑄造工学*, **83** (2011), 569-573.
- 11) 鈴木一孝, 斎藤尚文, X. Huang, 中津川勲, 千野靖正: *軽金属*, **69** (2019), 46-53.
- 12) C. Jiménez, F. Garcia-Moreno, B. Pfretzschner, M. Klaus, M. Wollgarten, I. Zizak, G. Schumacher, M. Tovar and J. Banhart: *Acta Mater.*, **59** (2011), 6318-6330.
- 13) 市川貴之, 藤井博信: *J. Soc. Inorg. Mater.*, **12** (2005), 344-351.
- 14) K. Kitazono, S. Nishizawa, E. Sato and T. Motegi: *Mater. Trans.*, **45** (2004), 2389-2394.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kamada Ryo, Kobayashi Mana, Kitazono Koichi	4. 巻 72
2. 論文標題 Fabrication of flame-retardant magnesium alloy hollow sphere with specific gravity less than one through atmospheric foaming	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6. 最初と最後の頁 139 ~ 141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.72.139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林真奈, 北園幸一
2. 発表標題 難燃性マグネシウム合金プリカーサの発泡挙動に及ぼすアルミニウム添加の影響
3. 学会等名 第143回軽金属学会秋期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林真奈, 鎌田凌, 北園幸一
2. 発表標題 高周波誘導加熱装置を用いた難燃性マグネシウム合金の大気中発泡
3. 学会等名 第142回軽金属学会春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林真奈, 鎌田凌, 北園幸一
2. 発表標題 難燃性マグネシウム合金の発泡挙動におよぼすプリカーサ充填率の影響
3. 学会等名 第141回軽金属学会秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌田凌, 小林真奈, 北園幸一
2. 発表標題 拡散接合法で作製された難燃性マグネシウム合金製プリカーサの発泡挙動におよぼす加熱方法の影響
3. 学会等名 第141回軽金属学会秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌田凌, 小林真奈, 北園幸一
2. 発表標題 拡散接合法で作製されたMg-6Al-0.4Mn-2Ca合金プリカーサの発泡挙動におよぼす加熱・冷却速度の影響
3. 学会等名 第140回軽金属学会春期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌田凌, 北園幸一
2. 発表標題 炭酸カルシウム粉末を発泡剤に用いた難燃性マグネシウム合金製中空金属球の創製
3. 学会等名 第139回軽金属学会秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鎌田凌, 北園幸一
2. 発表標題 難燃性マグネシウム合金板の大気中発泡による軽量中空金属球の創製
3. 学会等名 第138回軽金属学会春期大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	筧 幸次  (Kakehi Koji)  (70185726)	東京都立大学・システムデザイン研究科・教授   (22604)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	鎌田 凌  (Kamada Ryo)	東京都立大学・システムデザイン研究科・大学院生   (22604)	
研究 協力者	小林 真奈  (Kobayashi Mana)	東京都立大学・システムデザイン研究科・大学院生   (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------